Beitrag

zur Kenntniss einiger Derivate

des (1, 2, 3-) Orthoxylidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Karl Menton

aus Friedrichsthal (Baden).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Beitrag

zur Kenntniss einiger Derivate

des (1, 2, 3-) Orthoxylidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Karl Menton

aus Friedrichsthal (Baden).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. O. Fischer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die in entgegenkommendster Weise gewährte vielseitige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I. Theil.

Orthoxylol und (1, 2, 3-) Orthoxylidin.

Unter der grossen Anzahl von Kohlenwasserstoffen, die bei der trocknen Destillation von Holz und Steinkohlen gebildet werden, Kohlenwasserstoffe, die der chemischen Industrie, ja man kann wohl sagen der Gesammt-Industrie der Jetztzeit, ein charakteristisches Gepräge gegeben haben, findet sich neben Benzol und Toluol ein Körper, welcher so recht geeignet ist, zu dem aus Kekulé's Fundamentalgesetz hervorgehenden Isomerieverhältnissen eine schöne Illustration zu liefern: das Xylol.

Nach Kekulé's Theorie sind von Dimethylbenzol oder Xylol drei Isomere denkbar: Ortho-, Meta- und Paraxylol. Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese drei verschiedenen dimethylirten Benzole in Wirklichkeit dargestellt und mit Hilfe gewisser Reaktionen als verschiedene chemische Individuen nachgewiesen werden können. Diese Reaktionen bestehen in Umwandlungen, die man mit den gemischten Xylolen theils durch Substistution theils durch Oxydation vorzunehmen im Stande ist. Besonders geeignet hierzu sind substistuirte Xylole, aus denen durch Oxydation die entsprechenden, leicht von einander zu trennenden Phtalsäuren erhalten werden.

Das hier zunächst interessirende Orthoxylol ist im Verein mit seinen beiden Isomeren ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls und bildet, mit diesen gemischt, das

gewöhnliche Xylol des Handels. Letzteres wurde früher für einen einfachen Kohlenwasserstoff gehalten. Fittig[1]) gelang es im Verein mit einigen Mitarbeitern, den Nachweis zu liefern, dass im Xylol kein einheitlicher Körper vorliege, sondern ein Gemenge von zwei isomeren Dimethylbenzolen, nämlich: von „Metyltoluol", das Fittig unter Anwendung der von ihm entdeckten Methode[2]) zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe, bestehend in der Einwirkung von metallischem Natrium auf Alkylbromid (-jodid) und bromirtes Benzol oder Benzolderivate, erhielt und bei der Oxydation in Terephtalsäure überführte, womit die Parastellung der beiden Alkylreste im „Methyltoluol" bewiesen war und ferner von Isoxylol, welches er aus der Mesitylensäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe darstellte. Die damals üblichen Methoden, die Methylgruppen zu oxydiren, d. h. in Carboxyle überzuführen, hatten zur Folge, dass das im Xylol vorhandene, schwerer angreifbare Isoxylol übersehen wurde, während das leichter oxydirbare „Methyltoluol" oder Paraxylol bequem in die entsprechende Phtalsäure umzuwandeln war. Wie übrigens Zinke[3]) aus seiner Praxis angeführt hat, kommen im Handel mitunter Rohxylole vor, die nur aus einem der Isomeren, entweder aus Para- oder Isoxylol bestehen; so hatte er ein angeblich durch die Sulfosäure gereinigtes Handelsxylol unter Händen, das bei der Oxydation fast nur Isophtalsäure gab, während ein anderes nur Terephtalsäure lieferte. Bei der Gelegenheit deutete Zinke darauf hin, dass es möglich sein dürfte, mit Hilfe der Xylolsulfosäuren eine Reinigung des Isoxylols zu erzielen, im günstigsten Falle vielleicht auch eine Trennung der beiden Iso-

1) Ann. d. Ch. u. Ph. 153. 265.
2) Ann. d. Ch. u. Ph. 131. 303.
3) Ber. d. ch. G. 5. 267.

meren zu bewerkstelligen, — denn Orthoxylol war bis zu jenem Zeitpunkt im Rohxylol noch nicht aufgefunden worden. —

Erst im Jahre 1877 gelang es O. Jakobsen[1]), den positiven Nachweis zu liefern, dass das Orthoxylol, dessen Vorhandensein im Theeröl bis dahin in Abrede gestellt worden war, einen Bestandtheil des Rohxylols ausmacht.

Aus theoretischen Betrachtungen, die Jakobsen[2]) anstellte, geht, was man ja auch schon vorher hätte erwarten müssen, hervor, dass dieselben Synthesen, welche bei der trocknen Destillation durch Wiederaufbau der bei der Hitze entstandenen einfacheren Zersetzungsprodukte die Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Iso- und Metaxylol zu bilden vermöchten, ebensogut auch das im Theeröl noch nicht aufgefundene Orthoxylol zu Stande bringen müssten. Er nahm in seiner Hypothese an, dass beim Erhitzen von Kohle unter Luftabschluss ausser Acetylen noch das nächste Glied der Acetylenreihe, das Allylen, entstände, und dass diese beiden Gase sich bei der Synthese der im Steinkohlentheeröl enthaltenen Benzolkohlenwasserstoffe in ganz hervorragender Weise betheiligten. An der Hand einiger Formeln, welche die zwischen Acetylen- und Allylenmolekülen angenommenen Condensationsvorgänge veranschaulichen sollen, entwickelt er dann die bald nachher[3]) durch seine eigenen Versuche bestätigte Ansicht, dass das Orthoxylol ebenfalls ein Bestandtheil des Theeröles sein müsse.

Beim Schütteln des rohen Theerxylols mit konzentrirter Schwefelsäure gehen nur geringe Mengen des Paraderivates in die Säure über, während das Isoxylol leicht eine lösliche Sulfosäure bildet. Jakobsen fand nun, dass

---

1) Ber. d. ch. G. 10. 1010.
2) Ber. d. ch. G. 10. 854.
3) Ber. d. ch. G. 10. 1010.

der gelöste Theil nicht nur aus Isoxylolsulfosäure allein bestand, sondern auch den oft nicht unbeträchtlichen Gehalt der rohen Handelswaare an Orthoxylol, das bis dahin immer übersehen worden war, mit einschloss. Er lieferte den Beweis dafür in der Art, dass er die aus dem Rohxylol gewonnenen Sulfosäuren in die Natriumsalze, diese dann nach der von Schiller und Otto[1]), angegebenen Methode in die Sulfinsäurensalze überführte, aus denen das orthoxylolsulfinsaure Natrium mit Leichtigkeit zu erhalten war. Die mit Mineralsäure abgeschiedene Orthoxylolsulfinsäure wurde mit feuchtem Bariumsuperoxydhydrat unter geeigneten Bedingungen in das Bariumsulfosalz, dieses dann in das durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Natriumsalz verwandelt, aus welchem schliesslich durch Erhitzen mit Salzsäure auf ungefähr 200° reines Orthoxylol abgespalten werden konnte. Die so charakteristischen Eigenschaften des orthoxylolsulfosauren Natriums gaben dann von selbst den Weg an zur technischen Gewinnung des Orthoxylols.

Diese kann nach Jakobsen[2]) in der Weise geschehen, dass aus der mit Rohxylol durchschüttelten konzentrirten Schwefelsäure, nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Kalk, zunächst das Bariumsalz, aus diesem durch Neutralisiren mit Soda das orthoxylolsulfosaure Natrium bereitet wird, welches durch Umkrystallisiren leicht in reinem Zustand zu erhalten ist.

Beim Nitriren von Orthoxylol können, wie sich von von selbst aus dem Kekulé'schen Benzolschema ergiebt, zwei Isomere entstehen: ein asymmetrisches (1, 2, 4) und ein benachbartes (1, 2, 3) Nitroxylol.

Je nachdem man bei der Nitrirung vorwiegend asym-

1) Ber. d. ch. G. IX. 1585.

2) Ber. d. ch. G. X. 1013.

metrisches oder mehr benachbartes Nitroxylol erhalten will, muss das Xylol entweder in konzentrirte Salpetersäure eingetragen oder aber unter guter Kühlung mit Salpetersäure versetzt werden. Man gewinnt beim Eingiessen von Orthoxylol in die acht- bis zehnfache Menge conc. Salpetersäure fast ausschliesslich asymmetrisches Xylol[1]), hingegen beim langsamen Zumischen von Salpeterschwefelsäure zu Orthoxylol etwa zwei Drittel benachbartes Derivat[2]).

Ich versuchte die Nitrirung in der Weise, dass ich das Orthoxylol in das mit Kältemischung gekühlte Säuregemisch (2 T. conc. Schwefelsäure und 1 T. conc. Salpetersäure) unter häufigem Umschütteln langsam eintrug. Hierbei musste ich freilich die Erfahrung machen, dass erstens die Ausbeute eine weniger gute war, und zweitens nicht etwa 60—70 Prozent, sondern blos ungefähr 40 Prozent (1, 2, 3-) Nitroxylol, um dessen Gewinnung es sich bei meiner Arbeit handelte, entstanden. Die geringere Ausbeute dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei diesem Nitrirungsverfahren zwei Nebenprodukte in reichlicherem Maasse entstehen, deren Auftreten Jakobsen[3]) zuerst beobachtete.

Diese Nebenprodukte, die in ihren Eigenschaften von Jakobsen zunächst nicht näher untersucht wurden, gehen beim Auswaschen des von der Säure getrennten Nitroxylolgemisches mit Natronlauge und Ammoniak in Lösung. Es sind zwei Dinitroorthoxylenole, deren Constitution Nölting und Pick[4]) durch vergleichende Versuche mit 1, 2, 3- und 1, 2, 4- Orthoxylidin, die sie diazotirten und nach dem Erwärmen mit konzentrirter Salpetersäure behandelten, ermittelt haben.

1) Ber. d. ch. G. 17. 160.
2) Ber. d. ch. G. 18. 2672.
3) Ber. d. ch. G. 17. 160.
4) Ber. d. ch. G. 21. 3158.

Die erhaltenen Nitroxylole wurden wegen ihrer Schwerflüchtigkeit nicht mit Wasserdampf übergetrieben, sondern auf mechanischem Wege von der rothgelben alkalischen Flüssigkeit getrennt und sodann reduzirt. Um jegliche Chlorirung zu vermeiden, wurde die Reduktion nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure und Eisenfeile vorgenommen. Nach Uebersättigen des Reaktionsgemisches mit Natronlauge destillirte ich die entstandenen Xylidine mit Wasserdampf ab und extrahirte sie mit Aether.

Mit den trocknen, vom Äther befreiten Xylidinen konnte eine theilweise Trennung in der Weise erzielt werden, dass dieselben einige Zeit in eine Kältemischung gestellt wurden, wobei sich bald ein Theil des 1, 2, 4- Xylidins in kleinen Krystallen ausschied. Es gelang mir so, etwa 40—45 Proz. des vorhandenen 1, 2, 4- Derivates aus dem Präparat zu entfernen.

Der flüssig gebliebene Theil wurde durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig in die Acetylverbindung übergeführt und die nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknete Masse aus der 4–5fachen Gewichtsmenge Benzol umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheidet sich weitaus der grösste Theil des in kaltem Benzol schwerlöslichen 1, 2, 3-Acetylorthoxylidins in solchem Zustand ab, dass beim Absaugen der Mutterlauge und nach Decken mit wenig kaltem Benzol ein fast vollkommen reines Präparat erhalten wird. Wurde die Mutterlauge auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft, so krystallisirte nur noch eine sehr unbeträchtliche Menge des benachbarten Derivates aus.

Zur Kontrollirung des Schmelzpunktes, der bei dem so gewonnenen Körper bei 131°—132° lag, krystallisirte ich eine kleinere Portion davon dreimal aus Benzol um. Beim Schmelzen der feinen seidenartigen Krystallnädelchen zeigte das Thermometer 133° an; nach Thöl's[1]) Angaben

1) Ber. d. ch. G. 18. 2561.

liegt der Schmelzpunkt des Acetylorthoxylidins (1, 2, 3) bei 131°, nach denen Nölting's[1]) bei 134°.

Nach dem Verseifen der Acetylverbindung, die zweifelsohne rein war, wurde ein Orthoxylidin erhalten, dessen konstanter Siedepunkt bei 214° (uncor.) lag; es wurde ein Normalthermometer verwendet; das Barometer zeigte 744 mm Druck. Entgegen meiner Beobachtung fanden Thöl[2]) eine Siedetemperatur von 221—222° und Nölting[3]) eine solche von 223°.

Bevor ich nun übergehe zur Betrachtung der verschiedenen Derivate des (1, 2, 3-) Orthoxylidins, die im Verlauf dieser Abhandlung eine Beschreibung finden werden, muss ich des ursprünglichen Zweckes meiner Arbeit Erwähnung thun: Es war die Aufgabe gestellt worden, aus Nitrosobasen des alkylirten Orthoxylidins ein Indulin darzustellen, welches sich von den bis jetzt bekannten Vertretern dieses komplizirten, erst neuerdings von O. Fischer und E. Hepp[4]) auf Grund umfangreicher und schwieriger Untersuchungen in seiner Konstitution aufgeklärten Farbstoffes dadurch unterscheidet, dass der die Grundlage zum Farbenmolekül abgebende Kern, also in diesem Fall das Orthoxylidin, mit blos zwei Benzolkernen in Verbindung steht. Einem solchen Körper müsste dann analog dem von O. Fischer und Hepp beschriebenen und in seinen Reaktionen erforschten Rosindulin[5]) die Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$ (+ 2 CH_2) zugeschrieben werden.

---

1) Ber. d. ch. G. 18, 2671.
2) Ber. d. ch. G. 18, 2561.
3) Ber. d. ch. G. 18, 2671.
4) L. Annal. d. Ch. 256, 233.
5) L. Annal. d. Ch. 256, 262.

Obigen Hinweis auf den eigentlichen Zweck vorliegender Arbeit habe ich an dieser Stelle deshalb machen zu müssen geglaubt, weil die von mir angedeutete und verfolgte Absicht den Gang der Untersuchungen leiten und stets nach einer bestimmten Richtung hinlenken musste, wie aus der weiteren Entwicklung dieser Abhandlung zur Genüge hervorgehen wird.

Am Schluss meiner Ausführungen beabsichtige ich diejenigen Versuche zusammenzufassen, die angestellt wurden, um aus den gewonnenen und für meinen Zweck geeigneten (1, 2, 3-) Orthoxylidinderivaten:

I) aus Nitrosobasen,

II) aus Azokörpern,

ein entsprechendes Indulin zu gewinnen.

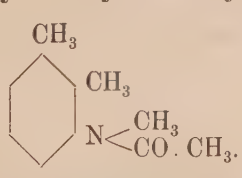
II. Theil.

Sekundäre, tertiäre, Nitroso- und Azo-Basen des (1, 2, 3-) Orthoxylidins.

Mein Bestreben ging zunächst darauf hin, ein Alkyl in die Amidogruppe des Orthoxylidins einzuführen, um so zu sekundären Basen zu gelangen. Zu diesem Zweck bediente ich mich eines Verfahrens, welches Hepp[1]) angegeben hat und das bekanntlich darin besteht, dass man auf die leicht zu erhaltende Natriumacetylverbindung ein Alkyljodid einwirken lässt.

Dieses Verfahren schien deshalb das geeignetste, weil hierbei das Entstehen von tertiären und Ammonium-Basen ausgeschlossen war und zu erwarten stand, dass sowohl die Ausbeute an sekundärer Base grösser als auch der Verlust an dem kostspieligen Material geringer sein würde, wohingegen die Hoffmann'sche Methode diese Chancen in geringerem Grade bot.

Acetylmethylorthoxylidin.



Gut getrocknetes Acetylxylidin, die 6—7fache Quantität über Natrium destillirten Xylols und etwas mehr als

1) Ber. d. ch. G. 10, 327.

auf ein Molekül berechnete Menge Natriumdrahtes wurden im Oelbad 2—3 Stunden auf 140° erhitzt, wobei der mit Rückflusskühler versehene Kolben öfters umgeschüttelt wurde, um die zusammengeschmolzenen Natriumpartikelchen in möglichst innige Berührung mit dem in Folge der eintretenden Salzausscheidung dickflüssig werdenden Kolbeninhalt zu bringen. Nach dem Erkalten wurde die zur Umsetzung mit Natrium nothwendige Quantität Jodmethyl zugegeben und auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, bis die ziemlich stürmisch verlaufende Reaktion beendet war.

Aus dem durch Filtration von Jodnatrium befreiten Xylol suchte ich die Acetylverbindung zuerst durch Destillation zu trennen, machte dabei jedoch die Beobachtung, dass in das abdestillirende Xylol auch von der Acetylverbindung mit überging. Ein mit verdünnter Salzsäure angestellter Trennungsversuch befriedigte gleichfalls nicht. Ich versuchte dann mit concentrirter Salzsäure das Xylol zu extrahiren, was ganz gut gelang. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit warmer concentrirter Säure war der Körper ganz in diese übergegangen; das in dieser Weise behandelte Xylol hinterliess beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand. Die salzsaure Lösung wurde behufs Verseifung der darin enthaltenen Substanz mehrere Stunden gekocht, dann mit Natronlauge übersättigt und das ausgeschiedene krystallinische Produkt mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers löste ich den Rückstand in heissem Ligroin, das beim Erkalten wohlausgebildete Krystalle abschied, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer denselben bei 75° liegenden Schmelzpunkt zeigten.

Der Körper gab mit schwach verdünnten Säuren eine Lösung, die sich auf Zusatz von mehr Wasser trübte; seine Löslichkeit in heissem Wasser, in dessen Dämpfe er ziemlich leicht überging, war gering; die Krystalle besassen

einen eigenthümlichen etwas an Kampher erinnernden Geruch.

Aus 0,1746 Substanz = 0,4798 CO_2 (= 74,9 C)
= 0,1354 H_2O (= 8,64 H)
aus 0,158 Substanz = 12 ccm Stickstoff (= 8,25 N)
bei 742 mm Barom. und 25° Tpt.

91,79.

Die an dem Ergebniss der mit Sorgfalt ausgeführten Analyse noch fehlenden Prozente waren jedenfalls auf Rechnung des offenbar noch vorhandenen Sauerstoffs zu schreiben.

Bei der Berechnung der prozentischen Zusammensetzung des Körpers $C_6H_3.(CH_3)_2\ N{<}^{CH_3}_{COCH_3}$ erhält man Daten, die mit den bei der Verbrennung gefundenen annähernd übereinstimmen:

74,5 % C
8,47 % H
7,91 % N.

Ich kochte nun den Körper, der offenbar noch nicht verseift war, mit alkoholischer Kalilauge, hierauf längere Zeit wieder mit concentrirter Salzsäure, sodann erhitzte ich eine Portion zusammen mit Salzsäure im Einschliessrohr mehrere Stunden auf 130°; jedesmal war das Resultat dieser Operationen, dass beim Ausfällen mit Wasser bezw. Natronlauge dieselbe krystallinische Substanz zum Vorschein kam. Beim Versetzen der salzsauren Lösung in der Kälte mit salpetrigsaurem Natrium schieden sich Oeltröpfchen ab, welche, mit Aether weggenommen, eine wenn auch nicht sehr deutliche Nitrosaminreaktion gaben.

Dieses ganze eigenthümliche Verhalten des Körpers legte die Vermuthung nahe, dass in dem Molekül desselben während des Darstellungsprozesses eine Atomwanderung vorgegangen sein könnte. Analoge Umlagerungen, die freilich unter wesentlich anderen Bedingungen statthaben,

sind beobachtet worden bei der Flavanilinbildung[1]), wobei Acetanilid zum Theil in Amidoacetophenon übergeht, ferner beim Erhitzen von Anilin mit $ZnCl_2$ und Eisessig[2]), wobei gleichfalls ein Amidoacetophenon gebildet wird.

Auch hier glaubte ich zuerst ein dem Acetylmethylxylidin isomeres Amidodimethylacetophenon in Händen zu haben. Die Analysen der nebenbei dargestellten Gold- und Platindoppelsalze bestätigten noch die Richtigkeit der aus der Verbrennung sich ergebenden Zahlen.

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer solchen molekularen Umlagerung waren die nächsten Versuche darauf gerichtet, sowohl durch Einwirkung von Hydroxylamin als auch von Hydrazin Condensationsprodukte zu erhalten, deren Zustandekommen für die Ketonnatur des vorliegenden Körpers Zeugniss ablegen musste, zumal Münchmeyer[3]) vor einiger Zeit nachwies, dass alle amidirten Ketone leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu reagiren vermögen, einerseits Aldoxime, andererseits Phenylhydrazide liefernd. Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche hatten negative Resultate; ebenso blieben Acetylchlorid und Eisessig ohne jeglichen Einfluss, der sich sicher hätte geltend machen müssen, wenn eine sekundäre Base vorgelegen hätte.

Nach allen diesen vergeblichen Bemühungen wurde wieder zu Verseifungsmitteln gegriffen. Diesmal liess ich ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser auf den fast unzerstörbaren Körper einwirken. In der That gelang es so, wenn auch immer noch recht schwer, den Acetylrest aus dem Molekül herauszubekommen, indem nämlich aus der schwefelsauren Lösung

---

1) Ber. d. ch. G. 16, 73.
2) Ber. d. ch. G. 18, 2688.
3) Ber. d. ch. G. 20, 510.

beim Uebersättigen mit Natronlauge ein Oel ausgeschieden wurde, das sich nicht blos durch einen charakteristischen Geruch, sondern auch durch unzweideutige Reaktionen als die gesuchte sekundäre Base zu erkennen gab. Eine Probe derselben, in verdünnter Salzsäure gelöst, schied beim Zusatz von salpetrigsaurem Natron ein Oel ab, das sich in spirituöser Lösung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure dunkler färbte und nach einigem Stehenlassen ein krystallinisches Produkt, salzsaures Paranitrosomethylorthoxylidin, lieferte.

Das Platindoppelsalz des Acetylmethylxylidins schied sich beim Vermischen der concentrirten salzsauren Lösungen von Platinchlorid und Acetylverbindung als gelber Krystallbrei ab, der durch Auflösen in heissem Wasser und Waschen der ausgefallenen Krystallnadeln leicht rein erhalten werden konnte.

0,2827 gr des bei 110° getrockneten Platinsalzes lieferten = 0,0719 Pt;

	berechnet für	gefunden
$\left(C_6H_3(CH_3)_2\ N{<}\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\ HCl\right)_2 PtCl_4$		
Pt	25,44	25,43.

Das Golddoppelsalz fiel sofort beim Vermischen der salzsauren Lösungen als schön gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde; es schmilzt unzersetzt bei 173°.

Mit dem von zwei verschiedenen Bereitungsweisen herstammenden Goldsalz wurden nach dem Trocknen bei 110° drei Analysen vorgenommen:

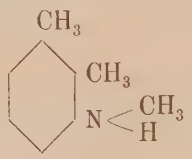
I. aus 0,4901 = 0,1382 Au (= 28,2 %)
II. aus 0,3504 = 0,0994 „ (= 28,3 „)
III. aus 0,3540 = 0,1002 „ (= 28,3 „).

Berechnet man den Goldgehalt der Verbindung für die meistens anwendbare Formel, also hier für $C_6H_3 . (CH_3)_2 N < \overset{CH_3}{CO . CH_3} HCl . AuCl_3$, so ergeben sich 38,01 % Au; dagegen erhält man ein mit den Analysen vollkommen übereinstimmendes Resultat, wenn man in dem Salz nicht ein, sondern zwei Moleküle Acetylbase als vorhanden annimmt.

Berechnet für	gefunden
$\left(C_6H_3 . (CH_3)_2 N < \overset{CH_3}{CO . CH_3}\right)_2 HCl . AuCl_3$	
Au 28,3	28,3.

Die Verbindungen des vorliegenden Acetylderivates mit Salzsäure und Schwefelsäure stellen Salze dar, die sich in Folge ihrer Unbeständigkeit für die Analyse wenig eignen.

Methylorthoxylidin.



Das mir noch zur Verfügung stehende unreine Acetylmethylxylidin wurde ungefähr 15 Stunden lang mit einem Gemisch von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und $1^1/_2$ Theil Wasser am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser gegossen. Die Verseifung war trotz des langen Erhitzens mit Säure keine vollständige gewesen, da beim Verdünnen eine starke Trübung eintrat. Die die Trübung verursachenden Acetylpartikelchen wurden durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt, worauf ich die wässerige Flüssigkeit so lange mit salpetrigsaurem Natron versetzte, als noch eine Trübung entstand. Das ausgeschiedene Nitrosamin wurde mit Aether weggenommen und

durch die Einwirkung eines starken Reduktionsmittels — durch Zinkstaub und Salzsäure — in die sekundäre Base übergeführt. Bei dieser Reduktionsweise bleibt bekanntlich die Nitrosogruppe nicht als NH_2 am Molekül haften, sondern sie wird als Ammoniak abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

Aus dem Reaktionsgemisch schied sich beim Uebersättigen mit Natronlauge die Base ab, die ich mit Wasserdampf übertrieb. Beim Fraktioniren zeigte es sich, dass trotz des eingeschlagenen Reinigungsverfahrens das gewonnene Methylxylidin noch keinen konstanten Siedepunkt besass. Die Flüssigkeit begann bei 210° zu sieden, das Thermometer stieg dann langsam auf 222—223°, bei welcher Temperatur der grössere Theil der Präparates überging. Die mit dieser Fraktion und einigen daraus hergestellten Salzen vorgenommenen Analysen zeigten, dass reines Methylorthoxylidin vorlag, dessen Siedetemperatur somit zwischen 222—223° liegen dürfte.

Das Methylorthoxylidin stellt ein blassgelbes Oel dar, das den charakteristischen Geruch der aromatischen sekundären Basen besitzt; in verdünnten Säuren löste es sich leicht und klar auf.

Zwei Verbrennungen gaben folgendes Resultat:

aus 0,2187 Substanz = 0,6443 CO_2
= 0,1844 H_2O,

0,2149 Substanz lieferten 19,5 ccm Stickstoff bei 745 Barometerstand und 14° Temperatur.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2 N<^{H}_{CH_3}$		gefunden
C	80,0	80,3 %
H	9,6	9,4 „
N	10,38	10,46 „.

Das salzsaure Salz schied sich beim Vermischen der alkoholischen Basenlösung mit Aether und einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure in Form feiner weisser Nadeln aus;

aus 0,1937 Substanz = 0,1612 AgCl;

berechnet für		gefunden
$C_6H_3(CH_3)_2 . N<^{H}_{CH_3} HCl$		
HCl	21,2	21 %.

Das schwefelsaure (saure) Salz wurde in derselben Weise erhalten beim Zugeben weniger Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu der alkoholisch-ätherischen Basenlösung.

Aus 0,4024 Substanz = 0,4074 $BaSO_4$;

berechnet für		gefunden
$C_6H_3(CH_3)_2 N<^{H_2}_{CH_3} . HSO_4$		
H_2SO_4	42,06	42,12 %.

Das Platindoppelsalz, durch Zusammenmischen von Platinchlorid- mit salzsaurer Basenlösung gewonnen und dann aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ergab nach dem Trocknen bei 110° und Glühen folgenden Platingehalt:

aus 0,5146 Substanz = 0,1473 Platin;

berechnet für		gefunden
$\left(C_6H_3 . (CH_3)_2 N<^{H}_{CH_3} . HCl\right)_2 PtCl_4$		
Pt	28,68	28,62 %.

Das Methylorthoxylidin wurde behufs Ueberführung in die Paranitrosobase in salzsaurer Lösung mit einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Natrium so lange versetzt, als noch Ausscheidung von Oeltröpfchen stattfand. Von der während des Nitrosirens mit Eiswasser gekühlten Mischung trennte ich das entstandene Nitrosamin durch Ausschütteln mit Aether. Der ätherische Auszug gab nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen Rückstand,

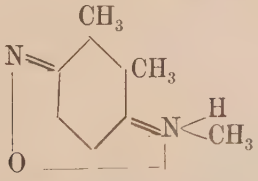
der nach der bekannten von O. Fischer und E. Hepp[1]) entdeckten Methode umgelagert wurde. Die mit der doppelten Menge absoluten Aethers vermischte, alkoholische Nitrosaminlösung färbte sich auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure rasch dunkler und nach Verlauf einiger Stunden hatten sich aus der braunroth gewordenen Flüssigkeit erhebliche Mengen einer krystallisirten Verbindung ausgeschieden, die beim Lösen in Wasser und Zufügen von Natriumcarbonat einen schön grünen Niederschlag lieferte. Der Krystallbrei, aus salzsaurem Paranitrosomethylorthoxylidin bestehend, wurde nach Entfernung der Mutterlauge mit einer Mischung von Alkohol und Aether gut ausgewaschen und getrocknet.

Das salzsaure Paranitrosomethylorthoxylidin löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht auf; von dem im Vacuum über Aetzkali sorgfältig getrockneten Präparat

gaben 0,2968 = 0,209 AgCl;

berechnet für		gefunden
$NO \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 N<^{H}_{CH_3} \cdot HCl$		
Cl	17,7	17,4.

Paranitrosomethylorthoxylidin.



Um auch die Base, die bereits von O. Fischer und Hepp[2]) dargestellt, aber nicht analysirt worden ist, der Untersuchung zugänglich zu machen, wurde das salzsaure

1) Ber. d. ch. G. 19. 2991.

2) Ann. d. Ch. 256. 263.

Salz in lauwarmen Wasser gelöst und schwach mit Natriumcarbonat übersättigt. Den entstandenen, prächtig grün gefärbten Niederschlag krystallisirte ich nach Absaugen der Mutterlauge und Auswaschen mit Wasser aus heissem, etwa 80 %igem Alkohol um. Beim Erkalten des Lösungsmittels schied sich die Verbindung in Form sehr hübscher Krystallnadeln aus, die eine grüne Farbe und lebhaften Stahlglanz besassen. Der Körper schmilzt zwischen 160—161°.

Die Base ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Benzol, dabei allen drei Lösungsmitteln eine grüne Farbe ertheilend.

Zwei Verbrennungen lieferten folgende Werthe:

aus 0,2269 Substanz = 0,5506 CO_2

= 0,1518 H_2O,

0,1857 Substanz = 27 ccm Stickstoff bei 740 Barometerdruck und 11° Temperatur.

Berechnet für $NO \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 N{<}^{H}_{CH_3}$		gefunden
C	65,85	66,1 %
H	7,31	7,4 „
N	17,07	16,87 „.

Da mir keine hinlängliche Quantität der zur Indulinbereitung erforderlichen Nitrosoverbindung mehr zur Verfügung stand, so versuchte ich mit Hilfe des entsprechenden Aethylderivates zum Ziel zu gelangen, in der Hoffnung, dass sich das Acetylaethylxylidin gegen Verseifungsmittel anders verhalten würde.

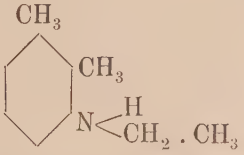
Bei einem im Kleinen nebenbei ausgeführten Versuch hatte ich bemerkt, dass nach Extrahiren des die Acetylaethylverbindung enthaltenden Xylols mit warmer concentrirter Salzsäure und längerem Kochen der salzsauren Lösung sich nach Uebersättigung mit Natronlauge ein eigen-

thümlich riechendes, flüssiges Produkt abschied, das auch beim starken Abkühlen nicht fest wurde. Ich glaubte die Aethylbase in Händen zu haben.

In derselben Weise, wie dies bei der Acetylmethylverbindung geschah, liess ich zuerst Natrium und dann Jodaethyl auf Acetylxylidin in Xylol einwirken. Das mit Salzsäure dem Xylol entzogene Acetylderivat gab nach 5—6stündigen Kochen mit der Säure und darauf folgendem Zusatz überschüssigen Alkalis ein flüssiges Produkt. Die damit angestellten Versuche überzeugten mich jedoch bald davon, dass auch hier keine Base vorliegen konnte.

Indem ich wieder zur Anwendung schwach verdünnter Schwefelsäure meine Zuflucht nahm, fand ich, dass das Aethyl- womöglich noch schwerer verseifbar ist, als das Methyl-Derivat, zumal da erstere Verbindung mit 50 %iger Schwefelsäure keine innige Mischung gibt; sie war durch 25stündiges Kochen durchaus nicht vollständig zu zerlegen. Ebenso unvollkommen war die Verseifung beim mehrstündigen Erhitzen im Einschliessrohr auf 150—160° bei Gegenwart einer Mischung von 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser.

Aethylorthoxylidin.



wurde in derselben Art wie die Methylbase gewonnen, indem ich die schwefelsaure, von unzersetzt gebliebenem Acetyl befreite Lösung mit salpetrigsaurem Natrium vermischte und das erhaltene Nitrosamin mit Zinkstaub und Salzsäure reduzirte.

Diese Base verhält sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Methylderivat ganz analog.

Sie siedet bei 227—228°, erstarrt noch nicht bei — 16° und gibt sehr leicht lösliche Salze.

Zwei Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

aus 0,2868 Substanz = 0,8411 CO_2
= 0,2592 H_2O,
aus 0,2042 Substanz = 18,3 ccm Stickstoff
bei 732 Barometerdruck und 17° Temp.;

berechnet für $C_6H_3 . (CH_3)_2 N<^{H}_{C_2H_5}$		gefunden
C	80,5	80,0 %
H	10,06	10,04 „
N	9,4	10,0 „ .

Das salzsaure Salz wurde aus absolutem Alkohol, in welchem die Base gelöst worden, durch alkoholische Salzsäure und Aether in krystallinischem Zustand abgeschieden.

Aus 0,2247 Substanz = 0,1742 AgCl;

berechnet für $C_6H_3 . (CH_3)_2 . N<^{H}_{C_2H_5} . HCl$		gefunden
HCl	19,6	19,4 %.

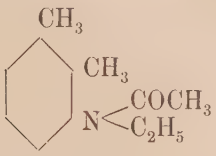
Das Platindoppelsalz wurde in derselben Weise gewonnen wie das von Methylxylidin.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

aus 0,3554 S. = 0,0966 Pt;

berechnet für $\left(C_6H_3(CH_3)_2 . N<^{H}_{C_2H_5} . HCl\right)_2 PtCl_4$		gefunden
Pt	27,5	27,2 %.

Acetyläthylorthoxylidin.



Es musste interessiren, zu erfahren, ob der flüssige Zustand des mit Salzsäure aus dem Xylol extrahirten und nach langem Kochen der stark sauren Lösung auf Zusatz von Natronlauge gewonnenen Produktes nicht etwa auf beigemischte Prozenttheile unveränderten Orthoxylidins oder andere Verunreinigungen zurückzuführen wäre. Zu diesem Zweck wurden etwa 4,0 Aethylxylidin mit Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden gekocht. Beim Eingiessen dieses Gemisches in Wasser wurde ein flüssiges Produkt erhalten, dessen Siedetemperatur bei etwa 268° lag.

Zwei damit vorgenommene Verbrennungen lieferten folgende Werthe:

aus 0,3073 Substanz = 0,8448 CO_2
= 0,2519 H_2O,
aus 0,2909 S = 20,3 cmm Stickstoff
bei 741 Barometerdruck und 19° Temp.

$C_6H_3.(CH_3)_2N<^{C_2H_5}_{CO.CH_3}$	Berechnet für	Gefunden
C	75,3	75,0 %
H	8,9	9,1 „
N	7,3	7,7 „

Das Acetyläthylorthoxylidin ist ein gelbliches Oel, das selbst bei längerem Abkühlen auf —18° noch nicht fest wird. Die ausserordentliche Beständigkeit dieser Verbindung bedarf nach obigen Ausführungen keines besonderen Beweises mehr.

Nach demselben Verfahren, das bei der Bereitung der

Nitrosomethylbase eingeschlagen wurde, stellte ich auch die Nitrosoverbindung des Aethylorthoxylidins dar.

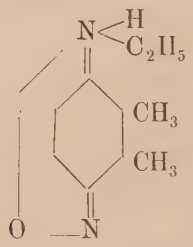
Das salzsaure Paranitrosoäthylorthoxylidin schied sich aus der Alkohol-Aethermischung, in welchem das Nitrosamin mit alkoholischer Salzsäure umgelagert wurde, in Form feiner gelber Nadeln ab, die nach gründlichem Auswaschen mit Aether-Alkohol sorgfältig getrocknet wurden.

Aus 0,4700 Substanz = 0,312 OgCl;

	berechnet auf	gefunden
$NO.C_6H_2(CH_3)_2N<^{H}_{C_2H_5}.HCl$		
Cl	16,58	16,47 %.

Die aus der wässrigen Salzlösung durch Natriumcarbonat ausgefällte Base, das

Paranitrosoäthylorthoxylidin.



scheidet sich aus heissem ca. 80%igem Alkohol in prachtvollen, aus feinen grünen Nadeln zusammengesetzten Blättchen ab, deren Bruchflächen einen sehr schönen blauen Reflex besitzen; besonders deutlich zeigt sich ihre eigenthümliche Struktur unter dem Mikroskop, mit Hilfe dessen man den gerüstartigen Aufbau der zierlichen Lamellen leicht erkennen kann. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 123–124°.

Aus 0,5481 Substanz = 1,3573 CO_2
= 0,3957 H_2O,
aus 0,2945 S = 41,4 ccm Stickstoff
bei 746 Barometerdruck und 16° Temp.;

	berechnet für $NO.C_9H_2.(CH_3)_2N<^{H}_{C_2H_5}$	gefunden
C	67,4	67,5 %
H	7,86	8,02 %
N	15,7	16,0 %.

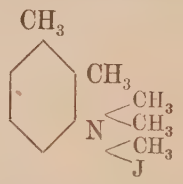
Da die mit dem salzsauren Paranitrosoäthylorthoxylidin angestellten Versuche — ich verweise auf den III. Theil dieser Abhandlung — nicht befriedigen konnten bezüglich ihrer Fähigkeit, Induline zu bilden, so versuchte ich mein Heil mit tertiären Nitrosobasen. Ich bediente mich dabei der in der Technik gebräuchlichen Methode, die bekanntlich darin besteht, dass man die salzsauren Salze der Basen in geschlossenen Gefässen mit der entsprechenden Menge Methylalkohols zusammen mehrere Stunden auf ca. 200° erhitzt.

4 mal 5,0 salzsaures Orthoxylidin setzte ich mit der auf je 5,0 berechneten Quantität Methylalkohols in Einschliessröhren etwa 10 Stunden lang einer Temperatur von 180—190° aus. Es hatte sich bei dieser Operation jedoch nicht, wie zu erwarten stand, der Hauptsache nach tertiäre Base gebildet; vielmehr stellte sich bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium heraus, dass sehr wenig Dimethyl-, dagegen weitaus vorwiegend Monomethylbase entstanden war. Ich möchte hierbei bemerken, dass das daraus gewonnene Nitrosamin sich mit alkoholischer Salzsäure umlagern liess, somit der Eintritt eines Alkyls in die Parastellung zur Amidogruppe während des Erhitzens nicht stattgefunden haben konnte. Eine weitere Alkylirung nach diesem Verfahren wollte ich deshalb nicht vornehmen, weil bei Anwendung einer höheren Temperatur eine Substitution im Benzolkern und somit eine Verringerung der Ausbeute zu befürchten war. Zu der auf diese Weise erhaltenen unreinen Monobase wurde Methyljodid (etwas mehr

als die auf ein Molekül berechnete Menge) gemischt und am Rückflusskühler 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; zu dem Kolbeninhalt fügte ich dann Wasser und machte alkalisch. Es erfolgte die Ausscheidung einer krystallinischen Masse, die von dem anhaftenden Oel mittelst Wasserdampf befreit wurde.

Aus dem Destillationsrückstand krystallisirte nach einigem Stehen in wohlausgebildeten Tafeln eine Verbindung aus, die von vornherein als das Ammoniumjodid des Trimethylxylidins anzusehen war.

Trimethylxylidinammoniumjodid.



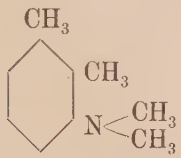
Der Körper konnte durch weiteren Zusatz von Natronlauge, worin er schwer löslich ist, fast vollständig abgeschieden werden; er wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heisser concentrirter wässriger Lösung und Behandeln mit Thierkohle in rein weissen Krystallen gewonnen, deren vermuthete Zusammensetzung durch eine Jodbestimmung bestätigt wurde.

Aus 0,3977 Substanz = 0,3199 AgJ;

berechnet für		gefunden
$C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \, N(CH_3)_3 J$		
J	43,54 %	43,47 %.

Das Ammoniumjodid ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in Jodmethyl und Dimethylxylidin.

Dimethylorthoxylidin.



Das vom Ammoniumjodid mittelst Wasserdampf abgetriebene Oel wurde in saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium behandelt, um noch etwa vorhandene primäre und sekundäre Base zu entfernen. Es trat jedoch auf Zusatz von Natriumnitrit weder eine Ausscheidung von Nitrosamin noch aber, was man bestimmt erwarten musste, eine Dunkelfärbung unter Bildung eines Nitrosokörpers ein. Nach einigem Stehen der Mischung wurde mit Natronlauge übersättigt, worauf ein schwach grün gefärbtes Oel sich an der Oberfläche der wässrigen Schicht ansammelte. Nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf war wieder das Vorhandensein eines Produktes zu konstatiren, das sich in Farbe und Geruch von dem früheren in keiner Weise unterschied. Das Präparat zeigte einen konstanten Siedepunkt von 199—200°.

Aus 0,3147 Substanz = 0,9314 CO_2
= 0,2896 H_2O,
aus 0,2957 Substanz = 26,2 ccm Stickstoff
bei 736 mm Barometerdruck und 16° Temp.;

berechnet für $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2\ N{<}^{CH_3}_{CH_3}$		gefunden
C	80,53	80,71 %
H	10,06	10,21 „
N	9,40	9,9 „ .

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen Nadeln; es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich;

aus 0,2894 Substanz = 0,2228 AgCl;

berechnet für		gefunden
$C_6H_3(CH_3)_2N<^{CH_3}_{CH_3}.HCl$		
HCl	19,63	19,58 %

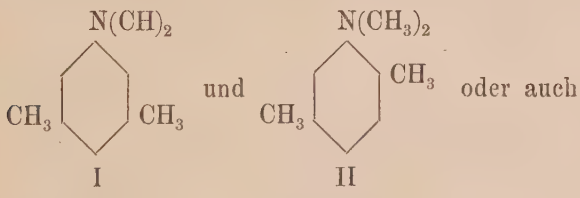
Das Platindoppelsalz scheidet sich beim Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung in prächtigen wohlausgebildeten Krystallnadeln aus;

aus 0,4043 Substanz = 0,1112 Pt;

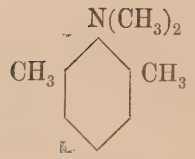
berechnet für		gefunden
$(C_6H_3.(CH_3)_2N<^{CH_3}_{CH_3}.HCl)_2PtCl_4$		
Pt	27,54	27,50 %

Absichtlich habe ich oben hervorgehoben, dass die durch Einschliessen von salzsaurem Orthoxylidin mit Methylalkohol gewonnene Monomethylbase ein Nitrosamin gab, welches sich mit alkoholischer Salzsäure in bekannter Weise umlagerte. Die vorgenommenen Analysen, besonders die des Platindoppelsalzes, das leicht in ausgezeichneter Reinheit zu erhalten ist, bestätigten dann noch die Thatsache, dass eine Alkylsubstitution im Benzolkern nicht stattgefunden haben konnte. Trotzdem also die Parastellung zur Amidogruppe offenbar nicht besetzt war, blieb doch salpetrige Säure ohne jeglichen Einfluss auf das Molekül. Es wurde dabei nicht nur mit saurer wässriger Lösung und Natriumnitrit, sondern auch mit Amylnitrit in alkoholischer Flüssigkeit experimentirt, wobei ich zur Gegenprobe auch das durch trockne Destillation des Ammoniumjodids gewonnene Dimethylorthoxylidin verwendete. Auch nach längerem Stehenlassen dieser salpetrige Säure enthaltenden Lösungen und nach Erwärmen derselben kam ich trotzdem immer wieder auf dieselbe Substanz zurück, mit der ich die verschiedenen Operationen vorgenommen hatte.

Erst später wurde ich auf einen analogen Fall aufmerksam, den Wurster und Riedel[1]) mittheilten. Sie machten Beobachtungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die drei Isomeren des Dimethyltoluidins. Dabei fanden sie, dass von den drei Isomeren blos die Metaverbindung verändert wird, während die Ortho- und Paraderivate nicht angegriffen werden. Von dem (1, 4-) Dimethyltoluidin war dies ja auch nicht anders zu erwarten, da hier die Parastelle der Nitrosogruppe nicht zugänglich ist, und dass die Nitrosogruppe wirklich gegen den Stickstoff der Aminbase in die Parastelle tritt, wies Riedel[2]) an dem leicht zu gewinnenden Nitrosodimethylmetatoluidin nach, indem er es durch Reduktion und nachfolgende Oxydation des entstandenen Paradiamidokörpers in ein Chinon überführte, das schon früher von Nietzki[3]) dargestellt und näher untersucht worden war. Hingegen ist beim Dimethylorthotoluidin sowohl, wie beim Dimethylorthoxylidin schwer eine Erklärung dafür zu finden, dass salpetrige Säure den Basenmolekülen gegenüber sich passiv verhält. Sollte dem zur Amidogruppe in der Orthostelle befindlichen Alkyl, das ja doch sonst ziemlich indifferent ist, die Schuld an diesem eigenthümlichen Verhalten zuzuschreiben sein? Geeignet für weitere Versuche würden sich vielleicht drei andere dimethylirte Xylidine, nämlich



1) Ber. d. ch. G. 12, 1796.
2) Ber. d. ch. G. 13, 126.
3) Ber. d. ch. G. 10, 833.



III

erweisen. Salpetrige Säure würde dann, wenn von dem Verhalten des Dimethylmetatoluidins einerseits und dem des Dimethylorthotoluidins oder (1, 2, 3-) Dimethylorthoxylidins andrerseits Rückschlüsse zu machen gestattet ist, blos mit Dimethylxylidin I einen Nitrosokörper erzeugen, während sie auf die Xylidine II und III keinen Einfluss haben könnte.

Es hatte sich nun zur Genüge gezeigt, dass die zur Indulingewinnung erstrebte tertiäre Nitrosobase, wie sie das Orthoxylidin liefern sollte, mit Hilfe der üblichen Methode nicht zu erhalten war. Das Augenmerk musste desshalb auf die Bereitung anderer Orthoxylidinderivate gerichtet werden, welche für den verfolgten Zweck dienlich schienen und im Anschluss an bekannte analoge Fälle ein geeignetes Material für das gesuchte Indulin in Aussicht stellen konnten.

Unter den Substanzen, welche bei Einhaltung gewisser Bedingungen Induline zu bilden vermögen, finden sich auch Vertreter einer wichtigen Gruppe, die durch das Vorhandensein der zweiwerthigen Atomgruppe — N = N—, — beide Stickstoffatome stehen in direkter Verbindung mit einfachen oder kondensirten Benzolkernen —, charakterisirt ist und in der chemischen Terminologie unter der allgemeinen Bezeichnung „Azokörper“ sich eingebürgert hat.

Nach einer von Bamberger[1]) angegebenen Vorschrift wurde zunächst ein

1) Ber. 22, 1376.

salzsaures Benzolazoorthoxylidin

darzustellen gesucht. Die Reaktion, die dabei verläuft, beruht auf der grossen Umwandlungsfähigkeit des Diazo- und Diazoamidomoleküls; Diazobenzolchlorid gibt mit einer primären aromatischen Aminbase zunächst einen Diazoamidokörper, der aber, besonders in warmer alkoholischer Lösung, sehr bald eine Umlagerung erfährt, derart, dass die Bindung zwischen Azo- und Amidogruppe gelöst wird und erstere dann direkt in den Benzolkern eingreift. Intermediär dürfte im vorliegenden Fall zunächst aus Diazobenzolchlorid und Orthoxylidin ein Benzoldiazoamidoxylol entstehen, das vielleicht schon in statu nascendi in Benzolazoxylidin übergeht.

7,6 Anilin wurden in 20,0 Wasser und gleich viel Salzsäure gelöst und unter Abkühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge (6,0) Natriumnitrit diazotirt. Diese Diazobenzolchloridlösung wurde allmählich und unter stetem Umrühren in eine Mischung von 10,0 Orthoxylidin und 80,0 Alkohol eingetragen, welch' letztere während der ganzen Zeit auf einer Temperatur von 40—45° gehalten wurde. Sehr wesentlich hierbei ist, dass die Diazobenzolchloridlösung tropfenweise der stets warm gehaltenen Xylidinlösung zugesetzt wird, da man bei Beobachtung dieser Cautelen eine erheblich bessere Ausbeute erzielen kann. Das erste Mal erhielt ich bei in rascherem Tempo vorgenommener Operation aus 10,0 Orthoxylidin nur 7,0, beim zweiten und dritten Mal, wo ich vorsichtiger zu Werk ging, aus anderen 10,0 der Base hingegen 13,0 und 14,0 salzsaures Benzolazoorthoxylidin. Dass bei der zuerst versuchten Gewinnung des Azosalzes keine gute Ausbeute zu erwarten war, konnte allein schon das Reaktionsgemisch lehren, indem das Auftreten von Gasbläschen und eines unverkennbaren Phenolgeruchs deutlich genug anzeigten, dass die zusammengebrachten Körper nur zum Theil auf-

einander eingewirkt hatten. Gleich beim Zumischen der ersten Tropfen Diazobenzolchloridlösung trat intensive Rothfärbung ein, nach einiger Zeit schieden sich dann mikroskopisch kleine violett schimmernde Krystallnadeln ab, die nach dem Erkalten durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurden. Eine Weiterverarbeitung der Mutterlauge verlohnte sich nicht.

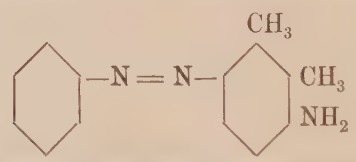
Aus etwa 50%igem Alkohol lässt sich das Salz, das in reinem Wasser und Alkohol noch schwerer löslich ist, am besten umkrystallisiren. Es stellt ein dunkelviolettes krystallinisches Pulver dar, das Lösungsmitteln eine sehr schöne feurig rothe Farbe ertheilt.

Mit reinem Aetzkalk geglüht, gaben 0,3299 Substanz = 0,1781 AgCl;

berechnet für $C_{14}H_{15}N_3 . HCl$	gefunden
HCl 13,9%	13,7%.

Bezüglich der mit dieser Substanz gemachten Erfahrungen hinsichtlich ihrer Indulinbildungsfähigkeit wird auf den dritten Theil der Abhandlung verwiesen.

Benzol-azo- 1, 2, 3-Orthoxylidin.



Die Base wurde gewonnen, indem das salzsaure Salz in mit gleich viel Wasser verdünntem Alkohol heiss gelöst und dann mit Ammoniak wenig übersättigt wurde. Beim Erkalten schied sich die Base aus der intensiv gelben Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag ab, den ich nach dem Trocknen aus einer Mischung von Ligroin mit 10—15% Benzol umkrystallisirte. Der Schmelzpunkt der wohlausgebildeten roth-gelben Krystalle lag bei 98°.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

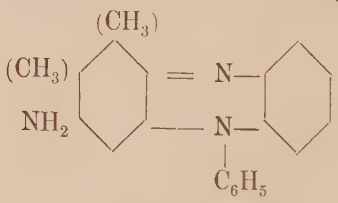
aus 0,3755 Substanz = 1,0284 CO_2
= 0,2341 H_2O,
aus 0,4287 S. = 71,3 ccm Stickstoff
bei 736 Barometerdruck und 18° Temp.;

berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$		gefunden
C	74,66	74,67 %
H	6,66	6,92 %
N	18,66	18,59 %.

III. Theil.

Indulinschmelzen aus salzsaurem Nitroso- und Benzolazo- (1, 2, 3) Orthoxylidin.

Wie bereits am Schluss des I. Theils dieser Arbeit erwähnt wurde, beabsichtige ich an dieser Stelle die verschiedenen von mir unternommenen Versuche zu beschreiben, die die Gewinnung des einfachsten, womöglich nur aus drei Benzolkernen bestehenden Indulins zum Zweck hatten, eines Indulins, dem nach den von O. Fischer und E. Hepp[1]) vorgenommenen eingehenden Prüfungen die Formel



zuzuschreiben gewesen wäre.

O. Fischer und E. Hepp haben bei derselben Gelegenheit nicht nur die Vermuthung ausgesprochen, dass aus den (1, 2, 3-) Xylidinderivaten, die überhaupt zur Indulinbildung sich befähigt zeigten, ein rothes Indulin herzustellen sein dürfte, sondern sie konnten auch die Entstehung eines rothen Farbstoffes beim Zusammenschmelzen von Nitrosomethylorthoxylidin mit Anilin und salzsaurem Anilin selber beobachten. Ich will hier gleich voraus-

1) Annal. d. Ch. 256, 262.

schicken, dass es leider nicht gelingen wollte, den in Frage stehenden Körper zu isoliren, womit zugleich gesagt ist, dass Analysen, Reaktionen und Spaltungsversuche, mit deren Hilfe der Identitätsnachweis möglich gewesen wäre, nicht ausgeführt werden konnten. Sowohl mit Nitroso- als auch mit Azokörpern wurden Versuche gemacht, ohne dass ein positives Resultat zu erreichen war, trotzdem weder Zeit noch Mühe gespart wurde. Der einzige Körper, den ich wirklich fassen konnte, war ein dimethylirtes Safranin, das bei der Verarbeitung des salzsauren Benzolazoxylidins in reichlicherer Menge als Nebenprodukt entstand und rein erhalten werden konnte; derselbe wird weiter unten näher beschrieben werden.

Der Versuch mit salzsaurem Nitrosoäthylorthoxylidin wurde in der Weise ausgeführt, dass ich 8,0 dieser Substanz nach und nach in eine auf ca. 60° erwärmte Mischung von 4,0 salzsaurem Anilin und 16,0 Anilin eintrug, noch einige Zeit bei Wasserbadtemperatur hielt und dann im Oelbad mehrere Stunden hindurch auf 130° erhitzte. Bei einer vorhergegangenen Probe war zu bemerken, dass beim raschen Eintragen des Nitrososalzes in die nahezu 100° warme Anilinmischung die Reaktion ziemlich heftig verläuft. Die Farbstoffbildung tritt bei der Schmelze mit Nitrosobase schon bei 70—80° ein.

Aus der Indulinschmelze wurde nach Zugabe von Natriumcarbonat das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben und der harzartige Kolbenrückstand einige Male mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei der kleinere Theil in Lösung ging. Aus der salzsauren schmutzigvioletten Lösung fiel auf Uebersättigen mit Ammoniak ein festes Produkt in amorphem Zustand aus. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst, filtrirt, mit etwas Wasser verdünnt und dann mit Ammoniak ebenfalls die Base abgeschieden.

Beide Basen lösten sich beim Erwärmen in Alkohol ziemlich leicht auf, dem Lösungsmittel dabei eine schön rothe, aber sehr wenig kräftige Farbe ertheilend; der Farbenton war bei der Base des in Säure unlöslichen Salzes mehr ins violette spielend. Alle Bestrebungen, krystallinische Produkte, z. B. Salze, zu gewinnen, waren erfolglos. Beim Erhitzen im trocknen Rohr schieden sich geringe Mengen rothen Oeles ab.

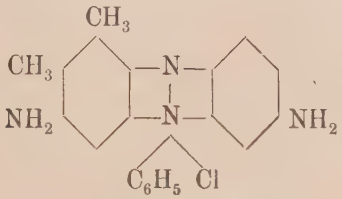
Um das Benzolazoxylidin auf Indulin zu verarbeiten, wurde derselbe Weg eingeschlagen, auf dem Fischer und Hepp[1]) zum Phenylrosindulin gelangten. Es wurde ein Theil salzsaures Benzolazoxylidin in 2 Theile auf dem Wasserbade erwärmten Anilins eingetragen, und das Gemisch dann sofort im Oelbade mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von ca. 150° ausgesetzt. Die Reaktion tritt hier später ein, indem erst bei 130° sich die Farbstoffbildung bemerklich macht.

Beim Abtreiben des überschüssigen Anilins aus der mit Natriumcarbonat neutralisirten Mischung fiel es auf, dass das während der Destillation über dem harzartigen Produkt sich ansammelnde Wasser intentiv roth gefärbt war. Um das Anilin vollständig aus der zusammengebackenen Masse zu entfernen, wurde die wässrige Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und nun nochmals Wasserdampf durchgeleitet, wobei wiederum eine schön rothe Farbenbrühe erhalten wurde. Bei der weiteren Verarbeitung des Indulinharzes zeigten die verschiedenen Mutterlaugen stets dieselbe rothe Farbe, die jedoch diesmal erheblich schwächer war, wesshalb eine Gewinnung des rothen Farbstoffes aus den gesammelten Laugen als wenig lohnend erschien.

1) Annal. d. Chem. 256, 241.

Die beim Ueberdestilliren von Anilin erhaltenen, vom Harz abgegossenen wässrigen Farbstofflösungen wurden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und mit einer hinreichenden Menge Kochsalz vermischt. Nach einigem Stehen schied sich ein rothes Pulver ab, das sich als

salzsaures Dimethylsafranin



erwies. Den abgeschiedenen Farbstoff sammelte ich auf einem Filter, wusch mit Wasser aus, trocknete und extrahirte dann mit kaltem absoluten Alkohol. Beim Verdunsten der intensiv rothen, filtrirten Lösung schied sich ein krystallinisches Produkt ab, das bei 110° getrocknet einer Analyse unterworfen wurde.

Aus 0,2256 Substanz = 0,5660 CO_2
0,1229 H_2O,

0,2696 Substanz gaben beim Glühen mit reinem Aetzkalk = 0,1076 AgCl;

	berechnet für $C_{20}N_4H_{19}Cl$	gefunden
C	68,44	68,39%
H	5,42	6,05%
Cl	10,1	9,9%.

Das salzsaure Dimethylsafranin löst sich in Wasser und Alkohol mit prächtiger rosarother Farbe auf. Die alkoholische Lösung besitzt eine charakteristische braungelbe Fluorescenz.

Früher schon hatte Nietzki[1]) die Absicht ausge-

1) Ber. d. ch. G. 19, 3022.

sprochen, mit dem (1, 2, 3-) Orthoxylidin Versuche anzustellen bezüglich der Safraninbildungsfähigkeit dieses Körpers. Er machte dann später[1]) die Angabe, dass er mit den sechs isomeren Xylidinen nach dieser Richtung hin operirt habe, indem er Diamidodiphenylamin mit je einem der isomeren Xylidine zusammen oxydirte. Nietzki konnte bei dieser Bereitungsweise blos aus zwei Xylidinen die entsprechenden Safranine erzielen; unter diesen beiden Isomeren fand sich nach seiner Angabe jedoch nicht das Orthoxylidin. Genannter Forscher führte dabei den bei der Behandlung dieses Xylidins in Spuren auftretenden Farbstoff auf geringe Verunreinigungen mit Isomeren zurück.

Die vom Anilin und dem grössten Theil des nebenbei entstandenen Safranins befreite Indulinschmelze wurde wieder mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und in der schon weiter oben beschriebenen Weise die beiden Basen gewonnen; auch hier ging wieder blos die kleinere Hälfte in die Säure über. Die alkoholische Lösung der in Säure unlöslichen Base besass diesmal eine stark violettstichige Farbe, während die der löslichen sich mehr nach Roth hinneigte; nur theilweise gingen die Basen in Benzol hinein, noch weniger in Aether.

Beim Erkalten der concentrirten alkoholischen Lösungen schieden sich immer wieder dieselben schwarzen amorphen Massen ab; ebenso verhielt es sich, nachdem zuerst mit Benzol ausgekocht und dann in Alkohol gelöst wurde. Auch die aus heissen concentrirten mit Salzsäure und Salpetersäure versetzten alkoholischen Lösungen ausfallenden amorphen Produkte, deren Aussehen dieselben von vornherein nicht für eine Analyse empfahl, blieben weiteren Untersuchungen verschlossen. Die alkoholischen Auf-

1) Ber. d. ch. G. 19, 3165.

lösungen der beiden Körper besassen auch hier wieder eine auffallend wenig kräftige Farbe.

Es gewinnt somit fast den Eindruck, als ob für den grundlegenden Naphtalinkern des Rosindulins ein einfacher Benzolring keinen geeigneten Ersatz bieten könne und die Bedingungen zur Bildung echter Induline wesentlich geknüpft seien an das Vorhandensein grösserer Conglomerate von Ringen, Conglomerate, die bei ihrem Uebergang aus der einfachsten Form mit drei Benzolkernen in die durch weiteren Eintritt von Phenyl- und Anilidogruppen erzeugten komplizirtesten Formen auch einen Uebergang von der rothen sehr wenig intensiven zur blauen echten Farbe mit sich bringen.